



(19) Europäisches Patentamt  
 European Patent Office  
 Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer: 0 264 841  
 A2

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 87115126.2

(51) Int. Cl.: C08F 8/00 , C08F 8/14 ,  
 C08F 8/30 , C08G 81/02 ,  
 C10G 33/04

(22) Anmeldetag: 16.10.87

(30) Priorität: 18.10.86 DE 3635489

(71) Anmelder: BASF Aktiengesellschaft  
 Carl-Bosch-Strasse 38  
 D-6700 Ludwigshafen(DE)(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
 27.04.88 Patentblatt 88/17(72) Erfinder: Barthold, Klaus, Dr.  
 Paulusbergstrasse 4  
 D-6800 Mannheim 51(DE)  
 Erfinder: Baur, Richard, Dr.  
 Nelkenstrasse 1  
 D-6704 Mutterstadt(DE)  
 Erfinder: Crema, Stefano Carlo; Dr.  
 2135 Glencoe Hills Drive  
 Ann Arbor Michigan 48104(US)  
 Erfinder: Lasowski, Juergen, Dr.  
 Karl-Raeder-Strasse 3  
 D-6703 Limburgerhof(DE)  
 Erfinder: Oppenlaender, Knut, Dr.  
 Otto-Dill-Strasse 23  
 D-6700 Ludwigshafen(DE)  
 Erfinder: Heide, Wilfried, Dr.  
 Am Wurmberg 16  
 D-6713 Freinshelm(DE)(84) Benannte Vertragsstaaten:  
 DE FR GB IT NL

(52) Copolymerisate aus hydrophoben Acrylsäure-, bzw. Methacrylsäureestern und hydrophilen Comonomeren, Verfahren zu ihrer Herstellung und Ihre Verwendung als Erdölemulsionsspalter.

(57) Als Erdölemulsionsspalter geeignete Copolymeren aus hydrophoben Acrylsäure- oder Methacrylsäureestern, deren Alkoholkomponente aus einem Gemisch aus Polyglykolen und Polyglykolethern stammt, mit hydrophilen ethylenisch ungesättigten Comonomeren, wobei im Copolymer i) alle oder nahezu alle freien OH-Gruppen verethert, verestert oder in eine Urethangruppierung überführt sind und/oder (ii) die bei der Veresterung als Katalysator verwendete Säure durch Aminzusatz neutralisiert ist.

EP 0 264 841 A2

**Copolymerisate aus hydrophoben Acrylsäure-, bzw. Methacrylsäureestern und hydrophilen Comonomeren, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Erdölemulsionsspalter**

Die Erfindung betrifft neue Copolymerisate basierend auf hydrophoben Acrylsäure-, bzw. Methacrylsäureestern und ihre Verwendung als Erdölemulsionsspalter zur Schnellentwässerung von Rohölen.

Nach einer Anfangsphase, in der praktisch reines Rohöl gefördert wird, fällt der größte Teil des produzierten Rohöls als Wasser-in-Öl-Emulsionen an.

Das Wasser muß vor dem Transport abgetrennt, bzw. unter eine akzeptable Konzentration abgesenkt werden. Dies erfolgt meist durch den Zusatz von sogenannten Erdölemulsionsspaltern, wobei eine Erwärmung des Rohöls die Auf trennung erleichtert und beschleunigt. Die Zusammensetzungen der Rohölemulsionen schwanken stark je nach Provenienz; zur Erreichung optimaler Demulgierergebnisse sind deshalb weltweit viele verschiedene Erdölemulsionsspalter im Einsatz. Es besteht jedoch ein großes Interesse an verbesserten Demulgatoren, welche bei verschiedensten Rohölemulsionen schnellere Auf trennung in Wasser in Öl sowie gute Restwasser- und Restsalzmengen liefern sollen.

Die am häufigsten angewendeten Demulgatoren sind Ethylenoxyd/Propylenoxyd-Blockpolymere, alkoxylierte Alkylphenolformaldehydharze, alkoxylierte Polyamine und insbesondere Vernetzungsprodukte der obigen Grundklassen mit multifunktionellen Reagentien wie z.B. Diisocyanaten, Dicarbonsäuren, Bisglycidylethern, Di- und Trimethylolphenol.

Bekannt sind auch polymere Erdölemulsionsspalter (Canad. Patentschrift 1.010.740 und DE-C1 33 38 923).

Gemäß dieser kanadischen Patentschrift werden in alkoxylierte Alkohole und alkoxylierte Alkylphenolformaldehyd-Harze durch Veretherung mit ungesättigten Glycidylverbindungen (z. B. Glycidylacrylat), durch Veresterung mit Maleinsäureanhydrid oder Fumarsäure oder durch Umesterung mit Acylestern, bzw. Methacylestern ungesättigte radikalisch polymerisierbare Funktionen eingeführt, welche in einer anschließenden Reaktion mit anderen Monomeren in Lösung polymerisiert werden. In DE-C1 33 38 923 werden Produkte beschrieben, welche aus einer Copolymerisation von Polyoxyalkylenethern des Allyl-, bzw. Methallylkohols mit Vinyl estern oder Acryl-, bzw. Methacrylsäureestern erhalten werden.

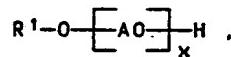
Alle diese Produkte zeigen wirkspezifische oder herstellungsbedingte Schwächen. So kommt es bei Verwendung von Glycidylverbindungen zur Einführung der ungesättigten Funktion bei der Po-

lymerisation häufig zur Bildung von Gelkörpern und Inhomogenitäten, bei Derivaten des Allylkohols, Methallylkohols und Maleinsäure ergeben sich - schlechte Copolymerisationsbedingungen und bei Umesterungen mit Acrylsäureestern, bzw. Methacrylsäureestern gestaltet sich die vollständige und selektive Veresterung der teilweise multifunktionellen alkoxylierten Ausgangsalkohole schwierig.

Des Weiteren kommt es bei der Lagerung der Copolymeren häufig zu Vergelungs- und Verfestigungsreaktionen, insbesondere durch Verwendung von multifunktionellen Ausgangsalkoholen bei der Alkoxylierung. Produkte mit hohem Wirkungspotential und breitem Anwendungsspektrum konnten jedoch gerade durch Verwendung von alkoxylierten multifunktionellen Alkoholen erhalten werden.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß als Erdölemulsionsspalter geeignete Copolymeren aus hydrophoben Acrylsäure- oder Methacrylsäureestern, deren Alkoholkomponente aus einem Gemisch aus Polyglykolen und Polyglykothern stammt, mit hydrophilen ethylenisch ungesättigten Comonomeren lagerstabil und erhöht wirksam sind, wenn in diesem Copolymer i) alle oder nahezu alle freien OH-Gruppen veretheriert, verestert oder in eine Urethangruppierung überführt sind und/oder ii) die bei der Veresterung als Katalysator verwendete Säure durch Aminzusatz neutralisiert ist.

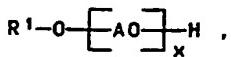
Das zur Veresterung dienende Gemisch aus Polyglykolen und Glykothern besteht in der Regel aus Alkoxyaten der Formel



in der R<sup>1</sup> den Rest eines ein- oder mehrwertigen Alkohols oder Alkylphenols oder den Rest eines Alkylphenol/Formaldehyd-oder Alkylphenol/Acetaldehyd-Kondensationsproduktes, AO ein Ethylenoxid-, Propylenoxid- oder 1,2-Butylenoxidrest oder Mischungen dieser Reste oder Blöcke dieser Reste und x die Zahlen 5 bis 120 bedeutet.

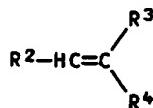
Im besonderen sind Copolymeren Gegenstand der Erfindung, bei denen

A) Acrylsäureester oder Methacrylsäureester mit Alkoxyaten der Formel



in der R<sup>1</sup>, AO und x die oben angegebenen Bedeu-

tungen haben copolymerisiert sind mit  
B) hydrophilen Comonomeren der Formel



in der

R<sup>2</sup> Wasserstoff oder die Reste -COOH,  
-COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, -COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, -CONH<sub>2</sub>, -CN,



-OCOCH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>OH, -NHCHO, -COOCH<sub>3</sub>, -COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>,



R<sup>3</sup> Wasserstoff oder -COOH, und  
R<sup>4</sup> Wasserstoff oder -CH<sub>3</sub> bedeuten,  
mit der Maßgabe, daß mindestens eine der Gruppen R<sup>2</sup> oder R<sup>3</sup> eine hydrophile Gruppe ist,  
wobei A) zu B) im Gewichtsverhältnis 300:1 bis  
1:50 vorliegt und

C) die freien OH-Gruppen durch Veretherung, Veresterung oder Urethanbildung in eine nicht mehr reaktive Form überführt sind und/oder die bei der Herstellung der Ester bei A) und/oder der Veresterung bei C) als Katalysator verwendete Säure mit einem tertiären Amin neutralisiert ist.

Die Umsetzung der freien OH-Gruppen kann auch vor der Polymerisation und sogar teilweise vor der Herstellung der Estercomonomeren erfolgt sein.

Die Copolymere werden in an sich bekannter Weise hergestellt, z.B. durch radikalische Copolymerisation in Lösung, Emulsion oder Suspension.

Die Veresterung der Acrylsäure bzw. Methacrylsäure erfolgt vorzugsweise in Gegenwart saurer Veresterungskatalysatoren und unter Verwendung von Schleppmitteln.

Als saure Veresterungskatalysatoren kommen an sich übliche anorganische oder organische Katalysatoren in Betracht wie Schwefelsäure, p-Toluolsulfinsäure, Dodecylbenzolsulfinsäure, Salzsäure oder saure Ionenaustauscher.

Als Schleppmittel sind übliche mit Wasser ein Azeotrop bildende organische Lösungsmittel zu nennen insbesondere Xylool oder Toluol.

Zur Veretherung der freien OH-Gruppen kommen als Agentien beispielsweise Methyljodid, Dimethylsulfat oder Benzylchlorid in Betracht.

Zur Veresterung der freien OH-Gruppen werden vorzugsweise Carbonsäureanhydride wie Acetanhydrid, Maleinsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid oder Bernsteinäureanhydrid verwendet.

Die Überführung der freien OH-Gruppen in eine Urethangruppierung, d.i. die bevorzugte Reaktion nach der Copolymerisation, erfolgt zweckmäßig durch Einwirkung von Isocyanaten in an sich bekannter Weise z.B. mit Phenylisocyanat oder Stearylisocyanat.

Zur Neutralisation der als Veresterungskatalysator verwendeten Säuren setzt man Amine, vorzugsweise tertiäre Amine zu. Im einzelnen kommen beispielsweise Triethylamin, Tributylamin, Dimethyl-Cy-amin ( $\gamma = C_5-C_{18}$ ) oder Triethanolamin in Betracht.

Im einzelnen geht man beispielsweise bei der Herstellung der neuen Polymeren wie folgt vor:

Herstellung der Alkoxylate der Formel R<sup>1</sup>-O-[AO]-H

#### a) Herstellung der alkoxylierten Alkohole

Die Darstellung der alkoxylierten Alkohole gelingt in bekannter Weise durch Umsetzung des mono-oder multifunktionellen Alkohols mit einem Alkoxyd oder einer Mischung aus mehreren Alkoxyden oder blockweise mit mehreren Alkoxyden unter Zuhilfenahme basischer Katalysatoren bei Temperaturen von 80 bis 160°C. Als Alkohole kommen z.B. in Betracht Ethanol, Butanol, Isopropanol, Talgfettalkohol, Stearylalkohol, Alkyphenole der allgemeinen Formel



wobei R z.B. C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>, CH<sub>3</sub>, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> oder C<sub>6</sub>H<sub>17</sub> ist.  
Ethylenglykol, Propylenglykol, Bisphenol-A, Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Sorbit, Polyglycerin oder die unten beschriebenen Alkyphenol/Formaldehyd-bzw. Acetaldehydkondensations-Produkte.

Bevorzugte Alkoxyde sind Ethylenoxyd, Propylenoxyd und 1,2-Butylenoxyd oder deren Mischungen.

Die Reaktionsbedingungen schwanken je nach Art und Menge der verwendeten Alkoxyde. Generell liegt die Reaktionstemperatur zwischen 80 bis 160°C und die Menge an basischen Katalysatoren schwankt zwischen 0,25 und 5 %, wobei Kaliumhydroxyd und Natriumhydroxyd bevorzugt sind. Je

nach Konsistenz des Ausgangsalkohols bzw. Endproduktes kann zur Verdünnung ein inertes Lösungsmittel beigefügt werden, welches die Umsetzung nicht beeinflußt. Bevorzugt ist Xylol.

Das Verhältnis von Alkohol zu Alkoxyd(en) kann stark variieren, zweckmäßigerweise jedoch im Bereich von 1:120 bis 1:5 liegen.

b) Alkoxylierte Alkylphenol/Formaldehyd-bzw. Acetaldehyd-Kondensationsprodukte

Die als Alkohole zur Alkoxylierung verwendeten Alkylphenol/Formaldehyd-bzw. Acetaldehyd-Harze werden in an sich bekannter Weise durch Umsetzung des Aldehyds mit dem Alkylphenol im Verhältnis 2:1 bis 1:2 bevorzugt 1:0,5 mit Basen- oder Säurekatalyse, bevorzugt Säurekatalyse bei Temperaturen von 80 bis 250°C unter Zuhilfenahme eines hochsiedenden Lösungsmittels zur vollständigen azeotropen Entfernung des sich bildenden Reaktionswassers hergestellt. Als Alkylphenole werden z.B. Nonylphenol, t-Butylphenol oder Octylphenol verwendet, als Aldehyde kommen bevorzugt Formaldehyd und Acetaldehyd zur Anwendung. Als Katalysator wird im allgemeinen eine Alkylsulfonsäure oder Alkylbenzolsulfonsäure, z.B. Dodecylbenzolsulfonsäure in Mengen von 0,2 bis 2 %, vorzugsweise 0,2 bis 0,5 % verwendet.

Am Anfang der Reaktion wird die Temperatur bei 90 bis 120°C gehalten, bis der Großteil des Reaktionswassers abdestilliert ist. Anschließend wird zur vollständigen Umsetzung bis zum Siedepunkt des Lösungsmittels erhitzt und restliche Wassermengen azeotrop entfernt. Im Mittel enthalten die Moleküle 4 bis 12 aromatische Kerne, bevorzugt 5 bis 9.

Die so erhaltenen Kondensationsprodukte werden wie unter a) angegeben alkoxyliert.

c) Teilweise Umsetzung der freien OH-Gruppen der Alkoxyde aus a) und b)

Nach beendeter Alkoxylierung können die Alkoxyde aus Schritt a) und b) teilweise endgruppenverschlossen werden, wobei ein Endgruppenverschluß von 20 bis 90 % der OH-Gruppen bevorzugt ist. Der Verschluß endständiger Hydroxylgruppen kann durch säurekatalysierte Veresterung mit Carbonsäureanhydriden, bevorzugt Essigsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid, Bernsteinsäureanhydrid und Maleinsäureanhydrid bei Temperaturen von 50 bis 130°C oder durch Umsetzung der Alkoholate mit Dimethylsulfat, Benzylchlorid und Methyljodid, wobei diese durch Zu-

gabe der Alkylierungsmittel zu den Natrium- oder Kaliumalkoholaten bei Temperaturen von 40 bis 80°C gelingt, und durch Reaktion mit Isocyanaten erfolgen.

5

A) Umsetzung der Alkoxylate zu Monomeren

Da die Demulgatoren für Rohölemulsionen grenzflächenaktive Substanzen sein müssen, wird die Größe der Hydrophilie, bzw. Hydrophobie über das Verhältnis von Polyethylenoxydblock (hydrophil) zu Polypropylenoxydblock (hydrophob) zu hydrophilen Comonomeren (z.B. Acrylsäure) eingestellt. Da diese Produkte zur Erreichung maximaler Wirkung rohöllöslich sein müssen, ist es wichtig, daß durch einen großen hydrophoben Rest der hydrophile Polyacrylsäureanteil im Copolymeren in einem aromatischen Lösungsmittel (z.B. Toluol, Xylol oder Aromatengemisch) in Lösung gehalten wird. Dies gelingt nur durch vollständige und selektive Einführung einer radikalisch polymerisierbaren Funktionalität in den hydrophoben, alkoxylierten, eventuell teilweise endgruppenverschlossenen Alkohol und dessen Verwendung in der nachfolgenden radikalischen Copolymerisation mit hydrophilen Comonomeren.

Zur Einführung der ungesättigten Funktionalität in die alkoxylierten, eventuell teilweise endgruppenverschlossenen Alkohole werden diese in Gegenwart von sauren Katalysatoren (z.B. p-Toluolsulfonsäure, Schwefelsäure oder Dodecylbenzolsulfonsäure) bei Temperaturen von 80 bis 150°C mit Acrylsäure bzw. Methacrylsäure verestert, wobei die notwendige vollständige Entfernung des Reaktionswassers mittels eines azeotropen Schleppmittels, bevorzugt Toluol oder Xylol, durchgeführt wird.

Um ein Polymerisieren während der Veresterung zu verhindern, empfiehlt es sich, an sich bekannte Stabilisatoren (bevorzugt Hydrochinonmonomethylether) einzusetzen. Das Verhältnis von alkoxyliertem Alkohol zu Acrylsäure bzw. Methacrylsäure kann zwischen 1:1 bis 1:n variiert werden, wobei n die Funktionalität (d.h. Anzahl der Hydroxylgruppen) des Ausgangsalkohols bedeutet. Bevorzugt ist ein Verhältnis von 1:1, da sonst Vergelungsscheinungen während der nachfolgenden Polymerisation zu beobachten sind. Die vollständige Veresterung der Acrylsäure bzw. Methacrylsäure wird zweckmäßigerweise durch analytische Methoden (z.B. Säurezahl) verfolgt. Die Menge an Stabilisator schwankt zwischen 0,3 und 2 Gew.-%, bevorzugt 1 Gew.-%, bezogen auf die Menge an Acrylsäure bzw. Methacrylsäure. Der Säurekatalysator wird in Mengen von 0,5 bis 5 Gew.-% zugesetzt, bevorzugt 2 bis 3 Gew.-%. Gleichgute Veresterungsergebnisse erzielt man

durch Verwendung von Acrylsäureanhydrid bzw. Methacrylsäureanhydrid und Acrylsäurechlorid bzw. Methacrylsäurechlorid. Dabei entfällt das Auskrienen des Wassers durch azeotrope Destillation.

Das Gewichtsverhältnis von Lösungsmittel zu der Summe aus oxalkyliertem Alkohol und ungesättigter Carbonsäure kann zwischen 30:70 und 70:30 schwanken, wobei ein Verhältnis von 50:50 bis 30:70 bevorzugt ist.

Nach Veresterung mit Acrylsäure, bzw. Methacrylsäure können noch vorhandene Hydroxylfunktionen mit Carbonsäureanhydriden und Isocyanaten verschlossen werden. Bevorzugt sind Phthalsäureanhydrid, Essigsäureanhydrid und Maleinsäureanhydrid. Es können dabei alle Hydroxylgruppen durch Einsatz äquimolarer Mengen an Anhydriden, Alkylierungsmittel oder Isocyanaten verschlossen oder nur ein Teilverschluß durchgeführt werden. Bevorzugt ist Umsetzung von 70 bis 100 % der noch vorhandenen endständigen Hydroxylgruppen. Das Anhydrid oder Isocyanat wird der Lösung des Acryl-, bzw. Methacrylsäureesters zugesetzt, eventuell in Gegenwart eines Katalysators und je nach Reaktivität innerhalb von 0,5 bis 5 h bei 70 bis 120°C die Reaktion beendet.

Nach beendeter Veresterung können die zugesetzten katalytischen Säurmengen durch Zugabe äquimolarer Mengen von Aminen, z.B. Triethanolamin, Triethylamin oder Tributylamin, neutralisiert werden. Eine Neutralisation der Säuren nach durchgeführter Polymerisation und gegebenenfalls Kondensation ist jedoch bevorzugt.

#### B) Copolymerisation der Alkoxylatester-Monomere aus A) mit hydrophilen Comonomeren

Die Herstellung der Copolymere kann durch Lösungs-, Emulsions- oder Füllungspolymerisation erfolgen, wobei die Lösungspolymerisation in einem unpolaren Lösungsmittel (wie Toluol oder Xylo!) bevorzugt ist. Zur der Lösung des veresterten, eventuell endgruppenverschlossenen, alkoxylierten Alkohols, bzw. einer Mischung mehrerer verschiedener veresterte, evtl. endgruppenverschlossener, alkoxylierter Alkohole aus A) wird das Comonomer, bzw. eine Mischung mehrerer Comonomere gegeben oder zugetropft, und die Reaktion mit Hilfe bekannter Radikalstarter bei Temperaturen von 60 bis 140°C durchgeführt. Typische Comonomere sind: Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäureanhydrid, Hydroxyethylacrylat, N,N-Diethylaminoethylacrylat, Acrylamid, Acrylnitril, Vinylacetat, Allylkohol, Vinylformamid, Vinylimidazol, Vinylpyrrolidon, Fumarsäure, Maleinsäure,

N,N-Dimethylacrylamid oder Vinylmethylether, wobei Acrylsäure, eventuell in Mischung mit anderen Comonomeren im Verhältnis 10:1 bis 1:1 bevorzugt ist.

- 5        Als Radikalstarter kommen in der Regel 2,2'-Azo-bis-isobutyronitril (AIBN), Dibenzoylperoxyd, t-Butylperacetat, 2,2-Azo-bis-2,4-dimethylvaleronitril in Betracht, wobei AIBN und Dibenzoylperoxyd bevorzugt sind. Die Menge an eingesetzten Radikalstartern beträgt in der Regel zwischen 0,1 bis 2 Gew.%, bezogen auf den gesamten Monomerengehalt. Um eine möglichst niedrige Restmonomerkonzentration zu erreichen, empfiehlt sich eine Reaktionsdauer von fünffacher Halbwertszeit des Starters bei der gewählten Reaktionstemperatur. Durch Zutropfen des Radikalstarters, eventuell in Gegenwart bekannter, das Molekulargewicht regulierender Substanzen wie Mercaptane oder Aldehyde, eventuell auch durch gleichzeitigen Zulauf (eines Teils) des Comonomeren läßt sich die exotherme Copolymerisation hinsichtlich Wärmetönung, Molekulargewichtsverteilung und Restmonomerengehalt optimieren. Bevorzugt ist die einmalige anfängliche Zugabe von 0,1 bis 0,8 Gew.% AIBN zur Lösung des Esters und des Comonomeren und Polymerisation bei 60 bis 90°C innerhalb von 2 bis 5 Stunden sowie die kontinuierliche Zudosierung von AIBN zu der Lösung von Ester und Comonomeren (eventuell nach anfänglicher Zugabe von AIBN zur Lösung) innerhalb von 0,5 bis 3 h bei Temperaturen von 60 bis 90°C, eventuell in Gegenwart von das Molekulargewicht regelnder Verbindungen wie Mercaptane und Aldehyde in Mengen von 0,05 bis 1 Gew.%, bezogen auf das Comonomere. Möglich, aber nicht bevorzugt, ist auch die gleichzeitige Verwendung mehrerer veresterte, eventuell endgruppenverschlossener, alkoxylierter Alkohole sowie die Zugabe oder Zudosierung mehrerer Comonomerer. Die Polymerisationskonzentrationen liegen zwischen 20 und 70 Gew.%, bevorzugt sind 40 bis 60 Gew.%. Zur Erzielung gut wirksamer Produkte empfiehlt sich manchmal eine Vorpolymerisation des hydrophoben, eventuell endgruppenverschlossenen Esters aus alkoxyliertem Alkohol und Acrylsäure bzw. Methacrylsäure innerhalb 1 bis 2 h mit den oben genannten Radikalstartern und eine anschließende Zugabe oder kontinuierliche Zudosierung des Comonomeren über 1/3 bis 2/3 der Reaktionszeit, eventuell mit zusätzlichem Radikalstarter.
- 10      Die K-Werte der erhaltenen Polymere betragen im allgemeinen 15 bis 60 (gemessen in 1 %iger xyloischer Lösung). Zur Beeinflussung des Molekulargewichtes können übliche Regler wie Aldehyde oder Thioverbindungen zugesetzt werden (z.B.
- 15
- 20
- 25
- 30
- 35
- 40
- 45
- 50

Thioethanol, Thioglycolsäure). Auch vernetzende difunktionelle Comonomere wie Methylenbisacrylamid können zur Erhöhung des Molgewichtes verwendet werden.

C) Endgruppenverschluß und/oder Neutralisation der katalytischen Säuremengen nach beendeter Polymerisation

Zur Erhöhung der Wirksamkeit und insbesondere zur Steigerung der Lagerstabilität der Copolymeren empfiehlt sich eine teilweise intramolekulare Veresterung nach durchgeführter Polymerisation bzw. ein abschließender Verschluß noch freier Hydroxylfunktionen mittels Umsetzung mit Anhydriden oder Isocyanaten und/oder eine Neutralisation noch vorhandener katalytischer Säuremengen mit Aminen zur Vermeidung von Umesterungsreaktionen, welche zur Vergelung der Produkte führen können.

Eine teilweise intramolekulare Kondensation gelingt durch Erwärmung der Polymerisationslösung aus B) auf Temperaturen von 100 bis 140°C innerhalb von 1 bis 5 h. Bevorzugt ist eine zweistündige Erwärmung der xyloischen Polymerisationslösung aus B) auf 110 bis 120°C. Bei weiterführender Kondensation kann es zu Vergelungsscheinungen kommen.

Die Umsetzung der freien OH-Gruppen mit Anhydriden und Isocyanaten kann direkt nach der Polymerisation oder nach teilweiser intramolekularer Kondensation durchgeführt werden, wobei auch ein teilweiser Verschluß der noch vorhandenen Hydroxylgruppen nach der Polymerisation und anschließende Kondensation mit azeotropen Schleppmitteln unter Wasserauskreisung erfolgen kann. Bevorzugt ist der vollständige Endgruppenverschluß nach teilweiser intramolekularer Kondensation bei 110 bis 120°C und/oder der Verschluß von 60 bis 80 % der vorhandenen Hydroxylgruppen direkt nach Polymerisation mit anschließender Kondensation durch azeotropes Auskreisen des Reaktionswassers mit Hilfe eines Schleppmittels, bevorzugt Xylool.

Der Endgruppenverschluß gelingt durch Zufügung oder Zudosierung der gewünschten Menge an Anhydrid oder Isocyanat zur Polymerisationslösung und Erwärmung auf 70 bis 120°C innerhalb von 0,5 bis 5 h eventuell in Gegenwart an sich bekannter Katalysatoren. Als Veresterungsgens bevorzugt sind Essigsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid und Bernsteinsäureanhydrid.

Fand der Endgruppenverschluß schon auf der Stufe der Alkoxylate oder der hydrophoben Acrylsäure-, bzw. Methacrylsäureester statt, so ist eine Kondensation unter Zuhilfenahme eines azeotropen Schleppmittels nach der Polymerisation bevorzugt.

Zusätzlich oder alternativ zum Endgruppenverschluß wird die Neutralisation noch vorhandener katalytischer Säuremengen aus der Veresterungsstufe mit Aminen vorgenommen. Die Neutralisation wird bevorzugterweise nach beendeter Polymerisation, Kondensation und eventuellem Endgruppenverschluß mit Anhydriden oder Isocyanaten durchgeführt, wodurch weiterführende Veresterungsreaktionen, welche zu Vergelungen führen können, verhindert werden.

Die Neutralisation der noch vorhandenen katalytischen Säurespuren aus der Veresterungsreaktion gelingt durch Zugabe äquimolarer Mengen von Aminen, z.B. Triethanolamin, Tributylamin oder Triethylamin zu der Lösung des eventuell endgruppenverschlossenen Polymeren und Reaktion bei Temperaturen von 20 bis 80°C innerhalb von 2 Stunden. Die vollständige Neutralisation kann über die Aminzahl verfolgt werden.

20

D) Modifikation des Polymeren aus B) und C) (fakultativ)

Zur Wirkungssteigerung und Abstimmung auf das jeweilig zu behandelnde Rohöl kann eventuell eine nachträgliche Modifikation der unter B) und C) erhaltenen Copolymeren sinnvoll sein. Je nach verwendeten Comonomeren bei der Copolymerisation können folgende Veränderungen des Produktes erfolgen:

1) Abmischung mit einem alkoxylierten Alkohol oder einer Mischung aus mehreren alkoxylierten Alkoholen wie sie unter a) beschrieben erhalten werden oder mit anderen Copolymeren aus B) und C) im Verhältnis 10:90 bis 90:10, bevorzugt 50:50 bis 80:20.

Bessere Wirksamkeiten können darüberhinaus auch durch Zusatz sogenannter Cotenside zu den Copolymeren in Gewichtsmengen von 5 bis 30 Gew.% erzielt werden. Solche Cotenside können z.B. Dodecylhydrogensulfat, Alkylbenzolsulfonate oder Alkylnaphthalinsulfonate sein.

2) Eine Molekulargewichtssteigerung kann durch nachträgliche Vernetzung mit multifunktionellen Verknüpfungsreagentien erfolgen, welche mit reaktiven Gruppen des Copolymeren reagieren.

Dabei werden die Vernetzungen (abhängig vom Vernetzertyp) mit 0,1 bis 10 Gew.%, bevorzugt 1 bis 4 Gew.% an multifunktioneller Komponente bei Temperaturen von 80 bis 140°C durchgeführt. Als multifunktionelle Vernetzer werden z.B. je nach verwendeten Comonomeren eingesetzt: Bisglycidylether (bevorzugt Bisglycidylether von Bisphenol-A), multifunktionelle Alkohole (z.B. Sorbit, Ethylenglykol), Diisocyanate (z.B. Toluoldiiso-

cyanat) und vergleichbare Verbindungen, welche sich mit reaktiven Stellen am Copolymeren umsetzen.

3) Nachoxalkylierung mit einem Alkoxyd, einer Mischung mehrerer Alkoxyde oder blockweise mit verschiedenen Alkoxyden. Dabei werden die Copolymere aus B) und C) mit basischen Katalysatoren (bevorzugt Natriumhydroxyd, Kaliumhydroxyd) in Mengen von 0,5 bis 5 Gew.% bei Temperaturen von 100 bis 150°C mit dem Alkoxyd(en) umgesetzt. Als Alkoxyde werden bevorzugt Ethylenoxyd, Propylenoxyd oder 1,2-Butylenoxyd angewendet, wobei das Verhältnis zwischen Copolymer und Alkoxyd zwischen 5:95 und 95:5 variiert.

4) Quaternisierung von N-haltigen Copolymeren mit bekannten Quaternisierungsmitteln, wie Dimethylsulfat oder Methyljodid bei Temperaturen von 50 bis 120°C. Dabei kann eine vollständige oder nur teilweise Quaternisierung der vorhandenen Aminfunktionen erfolgen.

Es besteht keine Beschränkung auf alleinige Anwendung einer Modifikation auf das Copolymer aus C). Vielmehr können beliebige Veränderungen gemäß 1) bis 4) nacheinander durchgeführt werden.

### Beispiele

#### a) Herstellung der alkoxylierten Alkohole

In einem Autoklav werden unter Stickstoffatmosphäre 31 g Trimethylopropan und 0,3 g Kaliumhydroxyd vorgelegt und die Mischung bei 130 bis 140°C und 6 bar mit 800 g Propylenoxyd innerhalb von 10 Stunden umgesetzt. Anschließend werden in einer zweiten Stufe bei 120 bis 130°C noch 101 g Ethylenoxyd zugegeben. Gegen Ende der Umsetzung hält man die Temperatur für 1 h bei 140°C um möglichst vollständige Umsetzung zu erzielen. Das Molekulargewicht berechnet sich aus der gemessenen OH-Zahl auf 3820. Dies ist Beispiel a5 in der nachfolgenden Tabelle. Zur Vereinfachung wird auf ausführliche Beschreibung der weiteren Beispiele verzichtet. Die Reaktionsführungen entsprechen jedoch weitgehend dem obigen Beispiel. Bei Umsetzungen mit Mischoxyden werden die jeweiligen Alkoxyde in eine Vorlage gemischt und anschließend zudosiert.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle 1  
alkoxylierte Alkohole nach a.)

Bsp.	Alkohol	Teile Alkohol	Katalysator	Katalysator	Teile Propylenoxyd	Teile Butylenoxyd	Teile Ethylenoxyd	Aufbau
a 1	Nonylphenol	158	KOH	1,6	835	-	158	Block
a 2	Talgfettalkohol	64	KOH	0,64	870	-	22	Block
a 3	Propylenglykol	19	KOH	0,2	435	-	114	Block
a 4	Propylenglykol	19	KOH	0,2	435	-	53	Block
a 5	Trimethylolpropan	31	KOH	0,3	800	-	101	Block
a 6	Trimethylolpropan	54	KOH	1,1	928	-	-	-
a 7	Trimethylolpropan	47	KOH	1,4	677	677	154	Block
					Mischung			
a 8	Trimethylolpropan	27	KOH	0,8	1160	-	26	Block
a 9	Pentaerythrit	27	KOH	0,3	928	-	35	Block
a 10	Pentaerythrit	54	KOH	0,5	928	-	70	Block
a 11	Sorbit	91	KOH	0,9	870	-	88	Block
a 12	Sorbit	25	KOH	0,8	974	-	24	Block
a 13	Nonylphenol/ Formaldehyd Harz aus b 1	153	KOH	1,5	830	-	24	Block
a 14	t-Butylphenol/ Acetaldehyd Harz aus b 2	270	KOH	2,7	270	-	270	Mischung
a 15	Trimethylolpropan	31	KOH	1,4	1073	-	305	Block

b) Herstellung der Alkylphenol/Formaldehyd-bzw.  
Acetaldehyd-Harze

5

Zu 440 g Nonylphenol werden 119 g Xylool gegeben und bei 40°C 60 g Paraformaldehyd zudosiert. Anschließend gibt man bei 35°C 1,5 g Dodecylbenzolsulfonsäure zu, wonach eine exotherme Kondensation einsetzt. Durch Kühlung hält man die Reaktionstemperatur für 3 Stunden bei 65 bis 70°C. Anschließend wird der Ansatz 2 h auf 90°C erwärmt. Um die Umsetzung zu vervollständigen, erhitzt man 4 h auf 95 bis 100°C, wobei der Ansatz unter Rückfluß destilliert. Danach wird das Reaktionswasser abdestilliert und zur vollständigen Entwässerung 6 h mit Xylool azeotrop Wasser entfernt. Nach Abkühlung erhält man das Nonylphenol/Formaldehyd-Harz als mittelviskose 75 bis 80 %ige Lösung in Xylool. Dies ist Beispiel b1 in der nachfolgenden Tabelle.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle 2  
Alkylphenol/Formaldehyd-, bzw. Acetaldehyd-Harze

Bsp.	Alkylphenol t-Butylphenol	Teile Alkylphenol	Aldehyd	Teile Aldehyd	Katalysator	Teile Katalysator	Teile Lösungsmittel
b 1 Nonylphenol	440	Paraformaldehyd	60	Dodecylbenzolsulfonsäure	1.5	199	
b 2 t-Butylphenol	100	Acetaldehyd	86	Dodecylbenzolsulfonsäure	1.5	129	

c) Endgruppenverschluß der Alkoxyde aus a) und  
b)

5

200 g des Alkoxydes aus Beispiel a 15 werden mit 8 g 50 %iger Natriumhydroxydösung vermischt und unter verminderter Druck bei 100 bis 170°C wird das Alkoholat hergestellt.

10

Anschließend tropft man bei 50 bis 55°C 12,6 g Dimethylsulfatlösung zu und prüft nach beendeter Zugabe auf freies Dimethylsulfat. Eventuell lässt man bei 60 bis 70°C nachreagieren, bis der Test auf freies Dimethylsulfat negativ verläuft. Dies ist Beispiel c1.

15

#### A) Herstellung der alkoxylierten Estermonomere

20

1) 122 g des Produktes aus Beispiel a5 werden mit 2,4 g Acrylsäure, 24 mg Hydrochinon-monomethylether, 2,5 g para-Toluolsulfonsäure und 55 g Xylool unter Stickstoffatmosphäre gemischt. Durch Erhitzen auf 150°C kreist man innerhalb von 3 h 0,6 ml Wasser aus. Zur Kontrolle der vollständigen Veresterung verfolgt man die Säurezahl (d.h. die Menge an noch freier Acrylsäure) in der Lösung. Sie muß vom theoretischen Ausgangswert von 20 auf mindestens 6 gefallen sein, um eine genügende Veresterung anzuzeigen. Man erhält den Acrylsäureester als 70 %-ige klare Lösung in Xylool. Dies ist Beispiel A3 in der nachfolgenden Tabelle.

25

2) 609,4 g des Produktes aus Beispiel a15 werden mit 7,9 g Acrylsäure, 79 mg Hydrochinon-monomethylether, 7,6 g para-Toluolsulfonsäure und 268 g Xylool unter Stickstoffatmosphäre gemischt. Durch Erhitzen auf 150°C kreist man innerhalb von 3 h 1,9 ml Wasser aus. Die Säurezahl fällt nach 3 h auf einen Wert um 4,0. Nach beendeter Veresterung mit Acrylsäure lässt man abkühlen, gibt man 14,3 g Essigsäureanhydrid zu und erhitzt 2 h auf 100°C. Dies ist Beispiel A14 in der nachfolgenden Tabelle.

30

Die Verfahrensweise bei den weiteren Beispielen ist ähnlich. Eventuell sind längere oder auch kürzere Reaktionszeiten zur Erzielung einer vollständigen Veresterung und Endgruppenverschließung anzuwenden.

35

40

45

50

65

Tabelle 3  
Veresterung der alkoxylierten Alkohole aus a) mit Acrylsäure, bzw. Methacrylsäure

Bsp.	ungesättigte Carbonsäure	Teile	alkoxyliertter Alkohol	Teile	Stabilisator	Teile	Katalysator	Teile	Teile Lösungsmittel	Bemerkungen
A 1	Acrylsäure	4	a 2	109	Hydrochinon-monomethyl-ether	160	p-Toluolsulfon-säure	3	196 Toluol	keine
A 2	Acrylsäure	10	a 1	222	-	100	-	4.6	92 Xylool	keine
A 3	Acrylsäure	2.4	a 5	122	-	24	-	2.5	55 Xylool	keine
A 4	Acrylsäure	4	a 7	222	-	40	-	4.5	99 Xylool	keine
A 5	Methacrylsäure	5.2	a 9	272	-	52	-	5.6	121 Xylool	keine
A 6	Methacrylsäure	10.9	a 10	263	-	209	-	5.2	123 Toluol	keine
A 7	Acrylsäure	2.6	a 12	256	-	28	-	5.6	113 Xylool	keine
A 8	Acrylsäure	1.2	a 6	91	-	12	-	1.9	40 Xylool	keine
A 9	Methacrylsäure	3	a 6	194	-	30	-	4.1	86 Xylool	keine
A10	Methacrylsäure	25	a 3	220	-	260	-	5.1	107 Xylool	keine
A11	Methacrylsäure	9.4	a 13	340	-	80	-	9.2	154 Xylool	keine
A12	Acrylsäure	4	a 13	458	-	40	-	6.0	202 Xylool	keine
A13	Acrylsäure	4	a 14	158	-	36	-	4.3	71 Xylool	keine
A14	Acrylsäure	7.9	a 15	609	-	79	-	7.9	268 Xylool	Endgruppenverschluß mit 70% Essigsäure-anhydrid
A15	Acrylsäure	7.9	a 15	609	-	79	-	7.9	268 Xylool	keine
A16	Acrylsäure	4	c 1	215	-	36	-	19	238 Xylool	keine

Beispiel 5

B) Copolymerisation der hydrophoben ungesättigten Ester aus A) mit Comonomeren

5 Zu 893 g der Lösung des unter A14 hergestellten veresterten und teilweise endgruppenverschlossenen Alkohols werden unter Stickstoffatmosphäre 95,8 g Acrylsäure, 436 mg 2,2'-Azo-bisisobutyronitril und 453 g Xylo gegeben.

10 Man erwärmt 3 h auf 80°C und kreist anschließend 3 h unter Rückfluß azeotrop Wasser aus. Das Produkt fällt als 50 %ige Lösung in Xylo an, besitzt einen K-Wert von 21,2 (gemessen als 1 %ige xyloische Lösung) und hat eine OH-Zahl kleiner 1. Dies ist Beispiel B17 in der nachfolgenden Tabelle.

15 20 25 Die nachfolgenden Produkte werden analog den obigen Beispielen synthetisiert. Bei den Copolymerisationen, wo zwei verschiedene Ester aus A) verwendet werden, legt man beide Komponenten zu Beginn der Polymerisation vor und verfährt analog den Beispielen 1 bis 3. Bei Copolymerisation mit zwei verschiedenen Comonomeren gibt man beide vor Beginn der Reaktion zu (analog Beispiel 1) oder tropft die Comonomermischung langsam während der Reaktion zu (analog Beispiel 3).

Beispiel 1

Zu 587 g der Lösung des unter A3 hergestellten veresterten Alkohols werden unter Stickstoffatmosphäre 72 g Acrylsäure, 284 mg 2,2'-Azo-bisisobutyronitril und 307 g Xylo gegeben und die Mischung 3 h bei 80°C gerührt. Anschliessend wird 2 h auf 110°C erhitzt. Das erhaltene Copolymerat besitzt einen K-Wert von 28,3 (gemessen als 1 %ige xyloische Lösung). Dies ist Beispiel B1 in der nachfolgenden Tabelle.

Beispiel 2

764 g der Lösung des unter A1 hergestellten veresterten Alkohols werden mit 212 mg 2,2'-Azo-bisisobutyronitril versetzt und unter Stickstoffatmosphäre 2 h bei 90°C gerührt. Anschließend gibt man 72 g Acrylsäure und 72 g Xylo zu und röhrt noch 15 h bei 100°C. Dies ist Beispiel B2 in der nachfolgenden Tabelle.

Beispiel 3

Zu 707 g der Lösung des unter A5 hergestellten veresterten Alkohols werden unter Stickstoffatmosphäre 10 g Acrylsäure, 156 mg 2,2'-Azo-bisisobutyronitril und 293 g Xylo gegeben und die Lösung auf 80°C erhitzt. Man tropft anschließend innerhalb von 10 h eine Lösung von 62 g Acrylsäure in 62 g Xylo zu. Nach beendeter Zugabe röhrt man noch 5 h bei 120°C nach. Dies ist Beispiel B3 in der nachfolgenden Tabelle.

Beispiel 4

Zu 893 g der Lösung des unter A15 hergestellten veresterten Alkohols werden unter Stickstoffatmosphäre 95,8 g Acrylsäure, 0,94 g n-Butyraldehyd und 350 g Xylo gegeben und die Lösung unter Röhren auf 90°C erwärmt. Innerhalb von 3 h wird eine Lösung aus 486 mg 2,2'-Azo-bisisobutyronitril in 103 g Xylo zugetropft. Nach beendeter Zugabe lässt man noch 2 h bei 110°C nachreagieren. Dies ist Beispiel B16 in der nachfolgenden Tabelle.

30

35

40

45

50

55

13

Tabelle 4  
Copolymerisate aus hydrophilen Acrylsäureestern, bzw. Methacrylsäureestern und Comonomeren

Bsp.	1. Ester aus Bsp.	2. Ester aus Bsp.	Teile Ester <sub>1</sub>	Teile Ester <sub>2</sub>	1. comon.	2. comon.	Teile 1, 2; comon. Comon.	Radikal- starker	Teile Radi- kali- kalist. (mg)	Dauer (h)	Tempe- ratur (°C)	Wirk- stoff- gehalt (%)	analog Bsp.		
B 1	A 3	-	507	-	Acryl- säure	-	72	-	AIBN	248	5	80-110	50	1	
B 2	A 1	-	764	-	-	-	72	-	AIBN	212	17	90-100	50	2	
B 3	A 5	-	707	-	-	-	72	-	AIBN	156	15	80-120	50	3	
B 4	A 6	-	395	-	-	-	72	-	AIBN	144	15	80-115	50	1	
B 5	A 2	-	229	-	-	-	66	-	AIRN	306	15	80-120	50	1	
B 6	A 2	A 3	229	507	-	-	144	-	AIBN	550	5	80-120	50	1	
B 7	A 8	-	867	-	-	-	144	-	AIBN	393	5	80-110	50	1	
B 8	A 4	-	358	-	-	-	50	-	AIBN	99	15	80-110	50	1	
B 9	A 7	-	1045	-	-	-	29	-	AIBN	170	5	80-110	50	1	
B 10	A 3	-	579	-	-	-	Hydroxy- ethyl- acrylat	50	AIBN	267	13	80-120	50	1	
B 11	A 3	-	579	-	-	-	Vinyl- acetat	50	AIBN	258	15	80-120	50	1	
B 12	A 3	-	579	-	-	-	Styrol	50	21	AIBN	263	15	80-100	50	1
B 13	A 12	-	1307	-	-	-	-	176	-	AIBN	459	15	80-110	50	1
B 14	A 3	-	507	-	-	-	-	72	-	Dibenzoyl- peroxyd	366	15	100-120	50	1

Fortsetzung Tabelle 4  
Copolymerisate aus hydrophilen Acrylsäureestern, bzw. Methacrylsäureestern und Comonomeren

Bsp.	1. Ester aus Bsp.	2. Ester aus Bsp.	Teil 1 Ester <sub>1</sub>	Teil 2 Ester <sub>2</sub>	1. Comon.	2. Comon.	1. Comon.	2. Comon.	Radikal- statter	Teile Radi- kalst. (mg)	Dauer (h)	Tempe- ratur (°C)	Wirk- stoff- gehalt (%)	analog Bsp.
B15	A 2	A 7	229	1045	Acryl- säure	Hydroxy- ethyl- acrylat	130	50	Dibenzoyl- peroxyd	817	15	100-120	50	1
B16	A 15	-	893	-	*	-	95,0	-	AIBN	4,06	5	90-110	50	4
B17	A 14	-	893	-	*	-	95,0	-	AIBN	4,53	6	80-145	50	5
B18	A 15	-	893	-	*	-	95,0	-	AIBN	4,53	5	60-110	50	1
B19	A 16	-	236	-	*	-	36,0	-	AIBN	164	6	80-145	50	5

(C) Endgruppenverschluß und Neutralisation der katalytischen Säuremengen nach beendeter Polymerisation 5

Das nachfolgende Beispiel, in dem 70 % der noch vorhandenen OH-Gruppen mit Essigsäureanhydrid verschlossen werden, nachträglich eine weitere Veresterung der restlichen OH-Gruppen durch azeotrope Veresterung und eine Neutralisation der p-Toluolsulfonsäure mit Tributylamin durchgeführt wird, soll nur exemplarisch die Möglichkeiten des Endgruppenverschlusses und der Neutralisation aufzeigen. Je höher der Anteil freier OH-Gruppen nach dem Endgruppenverschluß ist, desto stärker steigt der K-Wert des Polymeren in der nachfolgenden azeotropen Veresterung.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle 5  
Copolymerisate aus hydrophilen Acrylsäureestern mit Acrylsäure und nachfolgendem Endgruppenverschluß

Bsp.	Ester aus Bsp.	Teile Ester	Teile AS	Teile AIBN	Dauer d; Polymerisation	Temp. d; Polymerisation	Verschluß Komponente	Menge g	Dauer h	Temp. °C	anschl. Veresterung	WS %
C 1	A 15	693	95,0	453	3 h	80 °C	Essigsäure-anhydrid	14,3	3	100	ja	50
C 2	A 3	579	72	340	3 h	80 °C	Essigsäure-anhydrid	14,3	3	100	ja	50

D) Modifikation der unter B) und C) hergestellten Copolymere

Die nachfolgenden Beispiele sollen nur exemplarisch verdeutlichen, welche Modifikationen an den Polymeren aus B) und C) durchgeführt werden können.

a) Abmischung mit alkoxylierten Alkoholen und/oder Cotensiden

1. 966 g der Lösung des unter B1 hergestellten Copolymers werden mit 61 g des unter a14 alkoxylierten Alkohols und 61 g Xylol abgemischt.

2. 768 g der Lösung des unter B9 hergestellten Copolymers werden mit 128 g Dodecylhydrogensulfat und 1613 g Methanol gemischt.

b) Teilweise Veresterung der unter C) hergestellten Mischungen

50 g der Lösung des Produktes aus B14 werden mit 6,5 g des unter a13 und 6,5 g des unter a14 hergestellten alkoxylierten Alkohols gemischt und zusätzlich noch 52 g Xylol zugegeben. Durch Kochen unter Rückfluß kreist man innerhalb von 4 h 0,8 ml Wasser aus.

c) Nachträgliche Vernetzung der Copolymeren aus B)

50 g der Lösung des Produktes aus B10 werden mit 1 g Bisglycidylether vom Bisphenol-A (Epikote) versetzt und 8 h auf 100°C erhitzt. Die zähviskose Lösung wird durch Zugabe von 35 g Xylol verdünnt.

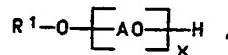
d) Nächträgliche Alkoxylierung der unter B) und C) hergestellten Copolymeren mit Ethylenoxyd und/oder Propylenoxyd und/oder Butylenoxyd  
100 g der Lösung des unter B7 hergestellten Copolymeren werden mit 1 g Kaliumhydroxyd versetzt und im Autoklav bei 6 bar und 130 bis 140°C mit 50 g Propylenoxyd umgesetzt. Nach beendeter Reaktion werden noch 290 g Ethylenoxyd bei 120 bis 130°C portionsweise zudosiert. Gegen Ende der Reaktion erhöht man die Temperatur für 2 h auf 150°C.

#### Ansprüche

1. Als Erdölemulsionsspaltende Copolymeren aus hydrophoben Acrylsäure- oder Methacrylsäureestern, deren Alkoholkomponente aus einem Gemisch aus Polyglykolen und Polyglykothern stammt, mit hydrophilen ethylenisch ungesättigten Comonomeren, wobei im Copolymeren i) alle oder nahezu alle freien OH-Gruppen verethert, verestert oder in eine Urethangruppierung überführt

sind und/oder ii) die bei der Veresterung als Katalysator verwendete Säure durch Aminzusatz neutralisiert ist.

2. Copolymeren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die als Ausgangsstoff dienen den monomeren Acrylsäure- bzw. Methacrylsäureester durch Veresterung, unter Zuhilfenahme eines Schleppmittels zur Entfernung des Wassers, von Acrylsäure bzw. Methacrylsäure mit Alkoxyaten der Formel



hergestellt sind, in der R<sup>1</sup> den Rest eines ein- oder mehrwertigen Alkohols oder Alkylphenols oder den Rest eines Alkylphenol/Formaldehyd-oder Alkylphenol/Acetaldehyd-Kondensationsproduktes, AO ein Ethylenoxid-Propylenoxid-oder 1,2-Butylenoxidrest oder Mischungen dieser Reste oder Blöcke dieser Reste und x die Zahlen 5 bis 120 bedeutet.

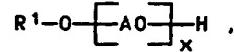
3. Copolymeren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine teilweise Veretherung, Veresterung oder Umsetzung mit einem Isocyanat der freien OH-Gruppen schon vor der Copolymerisation vorgenommen worden ist.

4. Copolymeren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die freien OH-Gruppen der Copolymeren nach der Copolymerisation in Ester oder Urethangruppen überführt sind.

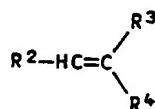
5. Copolymeren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die bei der Veresterung verwendete Säure durch Zusatz von Aminen neutralisiert ist.

6. Copolymeren gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Säure durch Zusatz tert. Amine neutralisiert ist.

7. Copolymeren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie enthalten  
A) Acrylsäureester oder Methacrylsäureester mit Alkoxyaten der Formel



in der R<sup>1</sup> den Rest eines ein- oder mehrwertigen Alkohols oder Alkylphenols oder den Rest eines Alkylphenol/Formaldehyd- oder Alkylphenol/Acetaldehyd-Kondensationsproduktes, AO ein Ethylenoxid-, Propylenoxid- oder 1,2-Butylenoxidrest oder Mischungen dieser Reste oder Blöcke dieser Reste und x die Zahlen 5 bis 120 bedeutet  
copolymerisiert mit  
B) hydrophilen Comonomeren der Formel

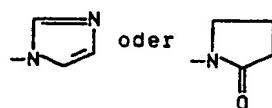


5

in der  
 R<sup>2</sup> Wasserstoff oder die Reste -COOH,  
 -COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH,  
 -COOC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, -CONH<sub>2</sub>, -CN



-OCOCH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>OH, -NHCHO, -COCH<sub>3</sub>, -COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.



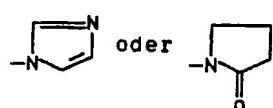
10

in der  
 R<sup>2</sup> Wasserstoff oder die Reste -COOH,  
 -COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH,  
 -COOC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, -CONH<sub>2</sub>, -CN,



-OCOCH<sub>3</sub>, -CHOH, -NHCHO, -COCH<sub>3</sub>, -COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

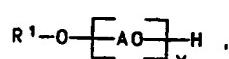
20



R<sup>3</sup> Wasserstoff oder -COOH und  
 R<sup>4</sup> Wasserstoff oder -CH<sub>3</sub> bedeuten,  
 mit der Maßgabe, daß mindestens einer der Reste  
 R<sup>2</sup> oder R<sup>3</sup> eine hydrophile Gruppe ist,  
 wobei A) zu B) im Gewichtsverhältnis 300:1 bis  
 1:50 vorliegt und.  
 C) die freien OH-Gruppen durch Veretherung, Ver-  
 esterung oder Urethanbildung in eine nicht mehr  
 reaktive Form überführt sind und/oder  
 die bei der Herstellung der Ester bei A) oder der  
 Veresterung bei C) als Katalysator verwendete  
 Säure mit einem tertiären Amin neutralisiert ist.

8. Verfahren zur Herstellung von Copolymeren  
 gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß  
 man

A) Acrylsäure bzw. Methacrylsäure mit Alkoxyaten  
 der Formel



40

in der R<sup>1</sup> den Rest eines ein-oder mehrwertigen  
 Alkohols oder Alkylphenols oder den Rest eines  
 Alkylphenol/Formaldehyd-oder  
 Alkylphenol/Acetaldehyd-Kondensationsproduktes,  
 AO ein Ethylenoxid-, Propylenoxid-oder 1,2-Butyle-  
 noxidrest oder Mischungen dieser Reste oder  
 Blöcke dieser Reste und x die Zahlen 5 bis 120  
 bedeutet

45

in Gegenwart eines sauren Veresterungskatalysa-  
 tors und unter Verwendung von Schleppmitteln ver-  
 estert und die erhaltenen Estermonomere mit  
 B) hydrophilen Comonomeren der Formel

50

55